

Japanese Patent Laid-Open 59-118847

Laid-Open : July 9, 1984

Application number: S58-235236

Filed : December 15, 1983

Title : A HIGH-TEMPERATURE RESISTANT PROTECTIVE  
LAYER ALLOY

Applicant : BBC AKTIENGESELLSCHAFT BROWN BOVERI &  
CIE (SWITZERLAND)

A high-temperature resistant protective layer alloy for covering gas turbine structural members, comprising chrome, aluminum and cobalt, wherein at least silicon is mixed as a additive element.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—118847

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 19/07  
C 23 C 7/00

識別記号  
1 0 3

庁内整理番号  
7821—4K  
7011—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 耐高温度保護層合金

イデ17

① 特 願 昭58—235236

② 出 願 昭58(1983)12月15日

優先権主張 ③ 1982年12月16日 ④ 西ドイツ  
(DE) ⑤ P3246504.1

⑥ 発 明 者 アンドリユー・アール・ニコル  
ドイツ連邦共和国デー-6836オ  
フテルスハイム・フオーレンバ

⑦ 出 願 人 ベーベーツエー・アクチエンゲ  
ゼルシャフト・ブラウン・ボバ  
リ・ウント・シー  
スイス国ツエーハー-5401パー  
デン・ハーゼルシュトラッセ  
(番地無し)

⑧ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐高温度保護層合金

2. 特許請求の範囲

(1) オーステナイト系材料よりなる、中でもガスタービン用構造部材のための、クロム、アルミニウムおよびコバルトをベースとする基礎合金からなる耐高温度保護層において、この合金の基礎材料に少なくとも珪素が添加元素として混合されていることを特徴とする耐高温度保護層合金。

(2) 基礎合金に珪素がこの合金の全重量について1ないし2.5重量で混合されている、ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐高温度保護層合金。

(3) 基礎合金に更に別な添加元素としてイットリウムが混合されている、ことを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の耐高温度保護層合金。

(4) 基礎合金にこの合金の全重量に対して

0.5重量のイットリウムが混合されていることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の耐高温度保護層合金。

(5) 基礎合金がこの合金の全重量について2.9重量のクロムと、6重量のアルミニウムとを含有し、その残部がコバルトからなる、ことを特徴とする特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載された高温用保護層合金。

(6) その合金が低い圧力域におけるプラズマ溶射によりその保護されるべき構造部材の上に被覆されることを特徴とする特許請求の範囲第1ないし第5項のいずれか一つに記載の耐高温度保護層合金。

(7) 合金が酸化物分散硬化された合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1ないし第6項のいずれか一つに記載の耐高温度保護層合金。

3. 発明の詳細な説明

この発明はとくにガスタービン構造部材を被覆する耐高温度保護層合金の成分に関する。

このような耐高温度保護層は中でも600℃以上の温度において用いられるような耐熱鋼及び/又は耐熱合金からなる構造部材の基材を保護しようとする場合に用いられる。この耐高温度保護層によって、硫黄、油類の灰分、酸素、アルカリ土類金属またはバナジウムによる高温腐蝕の作用が延滞される。この耐高温度保護層はその構造部材の基材の上に直接被覆される。ガスタービンの構造部材においては耐高温度保護層は特に重要である。これは中でもガスタービンブレード及びタービンノズル、並びに熱の蓄積する部分の表面に被覆される。このような構造部材を作るのには、中でもニッケル、コバルト又は鉄をベースとするオーステナイト系材料が用いられる。ガスタービン類の構造部材を製造する際には、中でも下地材料としてニッケル超合金が用いられる。その被覆された耐高温度保護層は中でもクロム含有合金よりなるのが好ましい。

従来、基礎材料がコバルト、クロム、及びア

ルミニウムを含有する耐高温度保護層用合金は公知である。このような耐高温度保護層は中でも本質的に900℃以上の高い温度の作用に曝されるような構造部材の表面に被覆される。このような耐高温度被覆層の組織はコバルト、クロム及びアルミニウムよりなる母相を有し、これにコバルト-アルミニウム含有相が入り込んでいる。このような耐高温度保護層は、この保護層が熱負荷を受ける種々の運転条件のもとで、その表面上に酸化アルミニウムよりなる不動態被覆層を形成するという性質をもっている。このような耐高温度保護層が950℃の温度と空気との作用に継続的に曝らされた場合には、腐蝕現象が現れ、その際先づ最初に上記の不動態保護層が少しづつはぎ取られて行く。時間の経過と共にこの腐蝕は更に進行し、遂には母材も侵されるに至る。その際、その耐高温度保護層の機械的強度を決定する上記コバルト-アルミニウム含有相も時間の経過につれてはぎ取られ、それによってその耐高温度保護層全体が破壊さ

れるに至る。

本発明の目的は、特に良好な機械的強度並びにその基材の上への確実な接着性を保証し、そしてそのものの表面にすべての腐蝕作用に対して耐久性のある酸化アルミニウム不動態被覆層を形成することができるような、コバルト、クロム、及びアルミニウムをベースとする耐高温度被覆層合金を提供することにある。

この目的は本発明によって、本願特許請求の範囲第1項の特徴部に挙げた要件を採用することにより達成された。

本発明に従う合金においては、特に酸化物分散硬化された合金が対象となる。金属珪素の形の本発明に従う添加材によってこの耐高温度保護層合金の耐酸化性の著しい改善が達成された。更にまた、本発明に従う高温用保護層合金はその被覆された構造部材の上への著しく改善された接着強度を示す。これは中でも合金の基礎材料に対して0.7重量%の量でイットリウムを含有させることによって達成される。金属珪素を

1ないし2.5重量%の量で添加した場合に特に良好な結果が得られ、且つ耐久性のある酸化アルミニウム不動態被覆層が形成される。上述の重量%の記載はその合金の全重量についての値を表わす。900℃以上の温度におけるこの酸化アルミニウム不動態被覆層のはぎ取り損耗は確認できない。この酸化アルミニウム不動態被覆層によって本来の高温用保護層の急速な損耗が防止され、従って長期間にわたってその構造部材の保護に貢献することができる。

本発明に従う耐高温度保護層合金の基礎材料は、29重量%のクロムと、6重量%のアルミニウムとを含有し、残部はコバルトよりなる。上記の重量%の値は合金の全重量についての値である。この基礎材料に、本発明に従い、0.7重量%のイットリウム並びに1ないし2.5重量%の珪素を添加合金させる。

その母相への溶解度範囲についての種々の研究において、1ないし2.5重量%の珪素の添加合金化は1つの析出相しかもたらさないという

ことと確認することができた。2.5重量%の珪素を添加合金するまでそれ以上の析出相は確認できなかった。このような実験のためには、その合金を真空のもとで溶解し、次いでそのようにして得られた試料を交互に1000℃の温度に1時間炉の中で加熱し、次いで再び30分以内に100℃に冷却する。これらの試料の分析結果は3.1重量%のクロム、2重量%のアルミニウム及び2.5重量%の珪素、並びに残量のコバルトよりなる母材組成を与える。この母材から析出した相は1.9重量%のクロム、13.5重量%のアルミニウム、及び2重量%の珪素からなる組成を示し、残部はコバルトよりなっている。上記の重量%はそれぞれ母材の全重量又は析出した相の全重量に関する値を示す。多くの試料においてもその析出した相は0.5から2重量%までの間の珪素含有量を示した。

本発明に従い2.25重量%の珪素を添加合金することによって特に良好に接合した耐高温保護層が形成され、このものの酸化アルミニウ

ム不動被覆層は種々の腐蝕作用に対して極めて良好な耐久性を示した。

本発明に従えば、この合金は低圧法によってプラズマ溶射により基材に被覆され、これによってその保護されるべき構造部材とこの高温用保護層との間の最適な結合が得られる。

被覆されたガスタービン構造部材の製造についての本発明の実施例によって以下本発明を更に詳細に説明をする。

その被覆されるべきガスタービン構造部材は、中でもニッケル超合金のオーステナイト系材料から作られた。被覆に先立ってこの構造部材を化学的に洗浄し、次いでサンドブラストによって粗面化された。この構造部材の被覆はプラズマ溶射法によって真空のもとでこれを行った。その耐高温保護層を構成する基礎材料合金は、2.9重量%のクロム、6重量%のアルミニウム及び残量のコバルトよりなる粉末からなっている。本発明に従ってこの基礎材料に0.7重量%のイットリウム及び2.25重量%の珪素を混合

した。これらすべての重量%の記載はその合金の全重量についての値である。この粉末の形の合金は45 $\mu$ mの粒度を示した。その構造部材の被覆すべきでない部分は適当な材料でカバーしておいた。例えば金属板あるいはグラファイトのカバーを用いることができる。耐高温保護層を被覆するに先だって、その構造部材をプラズマジェットによって約800℃に加熱した。その耐高温保護層を構成する合金は構造部材の基材の上に直接被覆される。プラズマ用のガスとしてはアルゴンまたは水素が用いられた。プラズマ電流は580アンペアであり、そして印加電圧は80Vであった。この構造部材の上に上記合金を被覆した後で、このものを熱処理にかけた。これは高真空焼きなまし炉の中で行った。この炉の内部は $5 \times 10^{-3}$  トールよりも低い圧力に保持されていた。この真空度に達したならば炉を1100℃の温度に加熱した。

この温度を約±4℃の許容限度内で約1時間保持し、次いで炉の加熱を止めた。このように

被覆して上記熱処理を受けた構造部材はこの炉の中でゆっくりと冷却された。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦